

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

2002-198060

(43) Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl. H01M 6/08
H01M 4/06
H01M 4/52
H01M 10/30

(21)Application number : 2000-
395487

(71)Applicant : SONY CORP

(22) Date of filing : 26.12.2000 (72) Inventor : OYA KUNIYA

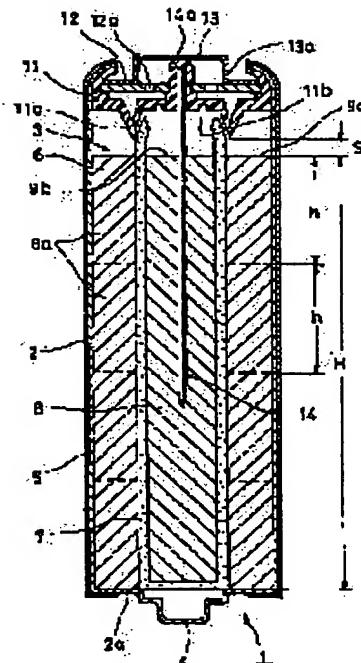
.)Inventor : OYA KUNIYASU
HONDA KAZUYOSHI

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline dry battery which allows a space between a sealing unit with due anticipation of swelling by over discharge of nickel oxyhydroxide used as a positive electrode.

SOLUTION: With the battery of which a positive electrode 6 containing nickel oxyhydroxide as a main active material is formed in a cylindrical shape, an electrode body 3 is constituted by arranging a negative electrode 8 inside the positive electrode 6 through a separator 7, and at same time, is housed in a cylinder-shaped bottomed battery can 2, at an opening of which, a sealing unit is insertion-coupled and sealed, a space S is provided between the sealing unit and the positive electrode of the size not less than 5% and not more than 10% of the length of the po



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-198060

(P2002-198060A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl.⁷H 01 M 6/08
4/06
4/52
10/30

識別記号

F I

H 01 M 6/08
4/06
4/52
10/30

テマコード(参考)

A 5 H 0 2 4
D 5 H 0 2 8
5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-395487(P2000-395487)

(22) 出願日

平成12年12月26日 (2000.12.26)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 大矢 邦泰

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

(72) 発明者 本田 一良

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ
ー福島株式会社内

(74) 代理人 100080883

弁理士 松隈 秀盛

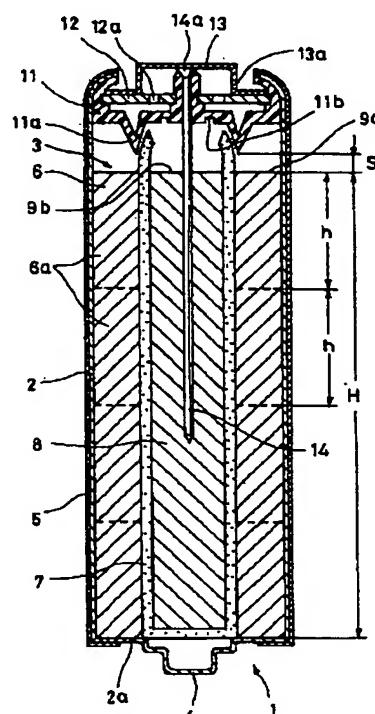
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 乾電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 正極として用いるオキシ水酸化ニッケルが過電圧によって膨張することを予め見込んでおき、その膨張分を考慮して封口ユニットとの間の隙間を設定したアルカリ乾電池。

【解決手段】 主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有する正極6を筒状に形成し、この正極6の内側にセパレータ7を介して負極8を配置することにより電極体3を構成すると共に、この電極体3を底のある筒状の電池缶2内に収納し、この電池缶2の開口部に封口ユニットを嵌合して封止した電池において、封口ユニットと正極6との間に、この正極6の長さの5%以上10%以下の値となる隙間Sを設ける。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有する正極を筒状に形成し、当該正極の内側にセパレータを介して負極を配置することにより電極体を構成すると共に、当該電極体を底のある筒状の電池缶内に収納し、当該電池缶の開口部に封口ユニットを嵌合して封止した電池において、

上記封口ユニットと上記正極との間に、当該正極の高さの 5 %以上 10 %以下の値となる隙間を設けたことを特徴とする電池。 10

【請求項 2】 上記オキシ水酸化ニッケルは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、正極の主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを用い、この正極の内側にセパレータを介して負極を配置した電池に関し、特に、放電容量を損なうことなく過放電時における耐漏液性が向上される電池に関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】近年、音響機器や通信機器等の電子機器においては、機器の小型化、ポータブル化が進んでおり、これに伴い小型で携帯性に優れた携帯用電源である電池によって駆動される商品が増加してきている。このような電池としては、例えば、アルカリマンガン乾電池（以下「アルカリ乾電池」という。）が広く普及されている。

【0003】この正極に金属酸化物の一例を示す二酸化マンガンを用いたアルカリ乾電池は、その二酸化マンガンの導電性が低いために、正極中に導電性の高い黒鉛等が配合されている。特に、最近では、重負荷で駆動する電子機器、例えば、携帯用ゲーム機器、デジタルカメラ等が増えており、その電源として使用されるアルカリ乾電池にも、より重負荷で放電特性の良いものが求められている。そのため、従来のアルカリ乾電池の中には、正極缶の内面に導電性塗料を塗布し、この導電性塗料によって正極缶と正極である二酸化マンガンとの間の導電性を高めるようにした構造のものも提供されている。 30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の電池においては、正極の導電性を高めるために、正極である二酸化マンガン中に導電性の高い黒鉛を配合したり、正極缶の内面に導電性塗料を塗布して導電性を高める手法が用いられていたため、電池の内部抵抗を下げるに限界があり、期待されている程には重負荷放電特性の向上を図ることができなかつた。

【0005】このため、二酸化マンガンの替わりに放電電位の高いオキシ水酸化ニッケルを正極に用いる電池が提案されている。ところが、オキシ水酸化ニッケルは、50

放電電位が高いという点では優れているが、放電末期の体積変化が大きいために、過放電時において電解液の液漏れを生じやすいという課題があった。

【0006】本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、正極として用いるオキシ水酸化ニッケルが過放電によって膨張することを予め見込んでおり、その膨張分を考慮して封口ユニットとの間の隙間を設定しておくことにより、上述したような課題を解決することができる電池を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】上述したような課題等を解決し、上記目的を達成するために、本出願の電池は、主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有する正極を筒状に形成し、この正極の内側にセパレータを介して負極を配置することにより電極体を構成すると共に、この電極体を底のある筒状の電池缶内に収納し、この電池缶の開口部に封口ユニットを嵌合して封止した電池において、封口ユニットと正極との間に、この正極の長さの 5 %以上 10 %以下の値となる隙間を設けたことを特徴としている。

【0008】上述のように構成したことにより、本出願の電池では、正極が主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有するため、放電末期に過放電の状態になると、正極の体積が膨張する側に大きく変化するが、この正極の体積変化を見込んだ隙間が予め封口ユニットとの間に設定されているため、膨張した正極が封口ユニットに当接するのを防止し、又はその当接を抑制することができる。そのため、正極の膨張に起因して封口ユニットが変形したりすることがなく、又は封口ユニットに変形が生じた場合でもその変形を最小限に抑制することができ、この封口ユニットの変形による電解液の液漏れの発生を防止し、又は液漏れ量を最小限に抑制することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面を参照して説明する。図 1 及び図 2 は本発明の実施の例を示すもので、図 1 は電池の第 1 の実施例を示す縦断面図、図 2 は電池の第 2 の実施例の要部を示す断面図である。

【0010】図 1 は、本発明の電池の第 1 の具体例を示すニッケル亜鉛電池の中央部を縦方向に断面した説明図である。

【0011】電池缶 2 は、例えば、鉄 Fe 等の導電性を有する金属によって中空で有底の円筒体として形成されている。この電池缶 2 の底 2 a には、中央部を円筒状に膨出させることによって正極端子部 4 が設けられている。この電池缶 2 の内面には、例えば、ニッケルめつきを施したり導電性塗料を塗布する等して、電池缶 2 の導電性を高める構成とすることが好ましい。また、電池缶 2 の外周面は、例えば、プラスチックシートや紙等によ

って形成された外装ラベル5で覆われている。

【0012】この電池缶2内に収納される電極体3は、軸方向の両端に開口された中空円筒状の正極6と、この正極6の内側である孔内に挿入される底を有する有底円筒状のセパレータ7と、このセパレータ7の穴内に収納される負極8とを備えている。正極6は、図1に示す実施例では、正極合剤を中空円筒状に成形した正極ペレット6aを4個積層することによって構成されている。

【0013】正極ペレット6aは、主たる活物質として用いられたオキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛10粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とを混合することによって形成される正極合剤からなる。この正極合剤における正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケルには、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとガンマ型オキシ水酸化ニッケルとがある。

【0014】このような正極6の内側に配置されるセパレータ7は、正極6と負極8が直接接触しないように電極間に介在されて両者を分離させるものである。このセパレータ7の外周面の全面に正極6が接触され、その内周面の全面に負極8が接触される。このセパレータ7の材質としては、電解液がこれを通して移動できるように通液性に優れた、例えば、ポリビニルアルコール繊維(通称「ビニロン」)不織布を使用することができる。この有底円筒状に形成されたセパレータ7の穴内に、負極8と電解液とが収納されている。

【0015】負極8は、負極活物質となる粒状亜鉛と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極合剤をゲル状として粒状亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを有する負極合剤からなる。この負極8をセパレータ7の穴内に収納すると共に、そのセパレータ7を正極6の内側に挿入することにより、電極体3が構成される。尚、セパレータ7の開口側周縁部は、正極6の開口側端面9a及び負極8の開口側端面9bより外側に突出されている。

【0016】このような電極体3が収納される電池缶2の開口部には、封口ユニット10が嵌合されている。封口ユニット10は、封口部材11と補強部材12と負極端子板13と集電ピン14とを備えている。封口部材11は、セパレータ7が内側に折り込まれるようにセパレータガイド部11aを有している。

【0017】封口部材11のセパレータガイド部11aは、半径方向の中途部においてV字形の断面が円周方向に連続するリング状の尖頭形突条部として形成されている。このセパレータガイド部11aの内側の傾斜面にはセパレータ7の上端周縁部が接触可能とされている。このセパレータガイド部11aの先端が、封口ユニット10の中で最も正極6の開口側端面9aに近い部分である。そのため、このセパレータガイド部11aの先端と正極6の開口側端面9aとの間の隙間(最短距離)Sを、過放電等による正極6の膨張が最も大きいときに両50

者が丁度接触することになるか又はギリギリ接触しない範囲内で、正極6の膨張量を考慮して適当な値に設定する。

【0018】この隙間Sの大きさは、正極6の全高さHの5%以上10%以下の範囲内で任意の値を選択することができる。ここで、正極6の全高さHとは、正極6の電池缶2の底2a側の端面から開口側端面9aまでの長さを言う。即ち、図1に示す実施例のように、4個の正極ペレットを高さ方向に積み重ねることによって1つの正極6が構成されている場合には、4個の正極ペレットの高さhを加え合わせた合計の高さ(4×h)が、正極6の全高さH(=4h)である。従って、例えば、正極が1個の正極ペレットで形成されている場合には、その正極ペレットの高さが正極の全高さであり、また、正極が3個の正極ペレットを積み重ねることによって形成されている場合には、その積層された正極ペレットの合計高さが正極の全高さである。

【0019】封口部材11には、安全弁としての働きをなす安全弁部11bが設けられている。この安全弁部11bは、周方向に連続する環状構を設けて肉厚を最も薄く設定し、他の部分よりも強度を低くして破壊され易い部分として構成されている。この安全弁部11bは、過放電等によって電池内部の圧力が所定圧力以上に上昇したときに、この安全弁部11bから破壊され、ガス抜きを行って内部圧力を下げることにより安全性を確保するようにされている。このような構成を有する封口部材11の材質としては、例えば、絶縁性の高いナイロン(ポリアミド=PA)が好適であるが、その他のエンジニアリングプラスチックを用いることもできる。

【0020】このような構成を有するニッケル亜鉛電池1は、例えば、次のようにして組み立てることができ。まず、電池缶2の内部に所定個数(図1に示す実施例では4個)の正極ペレット6aを挿入し、その内側に底のある側からセパレータ7を挿入する。次に、このセパレータ7の凹部内に負極合剤を所定量注入して負極8を形成し、この負極8をセパレータ7を介して正極6に対向させる。これにより、電池缶2内に電極体3がセッタされる。

【0021】次に、電池缶2の開口部に封口ユニット10を嵌合させる。このとき、封口ユニット10と正極6との最短距離、即ち、封口部材11のセパレータガイド部11aの先端と正極6の開口側端面9aとの間の隙間Sが、正極6の全高さHの5~10%の値となるように嵌め込む。このとき、封口ユニット10の集電ピン14が負極8内に挿入され、また、セパレータ7の開口側周縁部が封口部材11のセパレータガイド部11a内に入り込む。

【0022】その後、封口装置等を用いて電池缶2の開口側周縁部をカシメ加工する。その結果、図1に示すように、電池缶2の開口側周縁部によって封口部材11

が、その全周に渡って内側にカシメられ、電池缶2の開口部が封口ユニット10によって液密に封止される。これにより、正極6にオキシ水酸化ニッケルを含有し、且つ、負極8に亜鉛を含有するニッケル亜鉛電池を製造することができる。

【0023】

【実施例】次に、上述したニッケル亜鉛電池（アルカリ電池）の漏液特性試験について説明する。この試験は、オキシ水酸化ニッケルを正極の主たる活物質として使用した電池、特に、放電特性が良いとされる β （ベータ）10型オキシ水酸化ニッケルを正極に用いた電池では、過放電時に正極の体積膨張が大きく、そのため正極高さが増大し、その正極が封口部材に当接して押圧し、その封口部材を変形させて液漏れ状態を引き起こすことを確認したことによるものである。このときの試験は、従来のニッケル亜鉛電池（単三形電池）の正負極間、即ち、正極端子部と負極端子板との間に 10Ω の抵抗をつなぎ、この状態で3日間放置して液漏れの状態を観察したものである。

【0024】上述した本発明の効果を確認すべく、図120に示したような構成の円筒型アルカリ電池（例えば、単三形のニッケル亜鉛電池）を作成し、その放電特性を評価した。そして、本発明との比較例として、2種類のアルカリ電池についても、同様の試験を行って放電特性を評価した。

【0025】【実施例1】 β 型オキシ水酸化ニッケル86重量%、黒鉛8重量%、水酸化カリウム水溶液6重量%からなる正極合剤を中空円筒状のペレットに成形した。この正極ペレット6aの寸法は、外径13.2mm、内径9.0mm、高さhは9.75mmである。また、この正極ペレット6aの質量は2.44gであった。この正極ペレット6aの4個を電池缶2に挿入し、その内側に挿入されたセパレータ7の内部に水酸化カリウム水溶液と負極合剤とを充填した。そして、電池缶2の開口部に封口ユニット10を嵌合してカシメ、内部を密封して円筒形のアルカリ電池を作成した。

【0026】このとき、封口ユニット10と正極6との間の最短距離、即ち、封口部材11のセパレータガイド部11aの先端と正極6の開口側端面9aとの間の隙間Sは、2.0mmであった。そして、正極6は4個の正極ペレット6aによって構成されているため、正極6の全長Hは39.0mm（=9.75mm×4）である。従って、正極6の全長Hに対する隙間Sの比率Rは5%（ $2.0 \div 39.0 = 0.051 \approx 0.05$ ）であった。

【0027】【実施例2】実施例1に示す組成の正極合剤を用い、外径13.2mm、内径9.0mm、高さh

は9.5mm、質量2.38gの正極ペレット6aを作成した。この正極ペレット6aを用いて実施例1と同様の手順で電池を作成した。このとき、隙間Sは、3.0mmであった。また、正極6の全長Hは38.0mm（=9.5mm×4）である。従って、正極6の全長Hに対する隙間Sの比率Rは8%（ $3.0 \div 38.0 = 0.079 \approx 0.08$ ）であった。

【0028】【実施例3】実施例1に示す組成の正極合剤を用い、外径13.2mm、内径9.0mm、高さhは9.3mm、質量2.33gの正極ペレット6aを作成した。この正極ペレット6aを用いて実施例1と同様の手順で電池を作成した。このとき、隙間Sは、3.8mmであった。また、正極6の全長Hは37.2mm（=9.3mm×4）である。従って、正極6の全長Hに対する隙間Sの比率Rは10%（ $3.8 \div 37.2 = 0.102 \approx 0.10$ ）であった。

【0029】【比較例1】実施例1に示す組成の正極合剤を用い、外径13.2mm、内径9.0mm、高さhは10.0mm、質量2.5gの正極ペレット6aを作成した。この正極ペレット6aを用いて実施例1と同様の手順で電池を作成した。このとき、隙間Sは、1.0mmであった。また、正極6の全長Hは40.0mm（=10.0mm×4）である。従って、正極6の全長Hに対する隙間Sの比率Rは3%（ $1.0 \div 40.0 = 0.025 \approx 0.03$ ）であった。

【0030】【比較例2】実施例1に示す組成の正極合剤を用い、外径13.2mm、内径9.0mm、高さhは9.1mm、質量2.28gの正極ペレット6aを作成した。この正極ペレット6aを用いて実施例1と同様の手順で電池を作成した。このとき、隙間Sは、4.6mmであった。また、正極6の全長Hは36.4mm（=9.1mm×4）である。従って、正極6の全長Hに対する隙間Sの比率Rは13%（ $4.6 \div 36.4 = 0.126 \approx 0.13$ ）であった。

【0031】以上のようにして、実施例1～3及び比較例1及び2の電池をそれぞれ30個ずつ作成した。それぞれの実施例及び比較例において、30個の電池のうち20個の電池にそれぞれ 10Ω の抵抗を接続し、室温の温度条件下において3日間放置して、それぞれについて液漏れ発生の有無を観察した。また、実施例1～3及び比較例1及び2の電池について、それぞれ1個を1000mAの負荷で放電させ、終止電圧が0.9Vになるまでの放電時間を測定した。これら漏液発生率及び放電時間の平均値を、表1として示す。

【0032】

【表1】

| | 漏液発生率 | 放電時間 |
|------|-------|------|
| 実施例1 | 0% | 48分 |
| 実施例2 | 0% | 47分 |
| 実施例3 | 0% | 46分 |
| 比較例1 | 20% | 48分 |
| 比較例2 | 0% | 44分 |

【0033】この表1から明らかなように、実施例1～3の電池では、いずれの場合にも漏液は発生しなかつた。また、放電時間については、判断の基準を45分にすると、実施例1では48分、実施例2では47分、実施例3では46分となっており、実施例1～3の電池のいずれの場合にも、判断の目安となる基準時間45分を超えていた。

【0034】これに対して、比較例1では20%の割合で漏液が発生していた。一方、比較例2の電池では、漏液の発生はなかった。しかしながら、比較例2の電池の場合には、放電時間が44分と短くなってしまっており、放電特性が劣化していることが確認された。この放電特性の劣化の原因は、正極6の高さを短くしたことによるものと考えられる。即ち、比較例2の電池では、封口部材11のセパレータガイド部11aの先端と正極6の開口側端面9aとの距離を確保するため隙間Sを4.6mmと広くしたところ、相対的に正極6の高さHが短くなり、正極6に質量低下を生じたことによるものと考えられる。その結果、正極6の放電容量が低下してしまい、放電時間が大きく減少することになったものと推測される。

【0035】また、比較例1の電池のうち漏液した電池を解体調査したところ、正極6が封口部材11のセパレータガイド部11aに当接し、封口部材11に変形を生じさせて安全弁部11bを破壊していることが確認された。この封口部材11の変形によって安全弁部11bを破壊して開放することにより、電解液が補強部材12の貫通孔12aと負極端子板13の通気孔13aを通って外部に漏出し、漏液に至ったことが確認された。

【0036】このような結果に鑑みると、正極6と封口部材11との間の最短距離、即ち、隙間Sを、正極6の高さHの5%以上10%以下の値に設定することにより、放電容量を大きく損なうことなしに過放電時の漏液を防止又は抑制して、耐漏液性の向上を図ることができるが確認できた。

【0037】図2は、上述したニッケル亜鉛電池1の変形実施例を示すものである。この実施例に示すアルカリ電池21は、封口部材22のセパレータガイド部11aの先端を平らな平面部として、広い面積でセパレータガイド部11aが正極6の開口側端面9aに当接するよう構成したものである。

【0038】また、電池缶2の開口部の近傍には、半径方向内側にU字状又は半円状に突出すると共にその断面50

形状が円周方向に連続する突条部23がビーディングによって設けられている。この突条部23は、封口ユニット10を所定位置に位置決めし、電池缶2の開口側周縁部のカシメを確実なものとするために設けられたものである。このように、封口部材11、22の形状は、図示した実施例に限定されるものではなく、例えば、半円形、角形その他の形状を用いることができる。他の構成は、上記実施例と同様であり、同一部分には同一符号を付して、それらの説明は省略する。

【0039】以上説明したが、本発明は上記実施の例に限定されるものではなく、例えば、上記実施例においては水酸化カリウム水溶液を使用した場合について説明したが、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液を用いることによっても同様の効果を得ることができる。更に、この結果から、これらアルカリ性水溶液を混合して用いた場合も、同様の結果が得られると考えられる。

【0040】また、本発明は、オキシ水酸化ニッケルを主たる正極活物質として用いる電池に適用されるものであり、負極活物質は適宜に選択して使用できるもので、亜鉛を主たる負極活物質として用いる電池に限定されるものではない。このように、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々変更できるものである。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本出願の電池によれば、正極が主たる活物質としてオキシ水酸化ニッケルを含有する電池において、封口ユニットと正極との隙間を正極の長さの5%以上10%以下の値に設定する構成としたため、放電末期に過放電となって正極の体積が膨張して大きくなつた場合にも、その正極の体積変化を予め見込んだ隙間が正極と封口ユニットとの間に設定されていることから、膨張した正極が封口ユニットに当接するのを防止し、又はその当接が最小限となるように抑制することができる。その結果、正極の膨張に起因して封口ユニットが変形したりすることなく、又は封口ユニットに変形が生じた場合でもその変形を最小限に抑制することができるため、封口ユニットの変形による電解液の漏液の発生を防止し、又は液漏れ量を最小限に抑制することができるという効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の第1の実施例を示すニッケル亜鉛電池の中央部を縦方向に断面した説明図である。

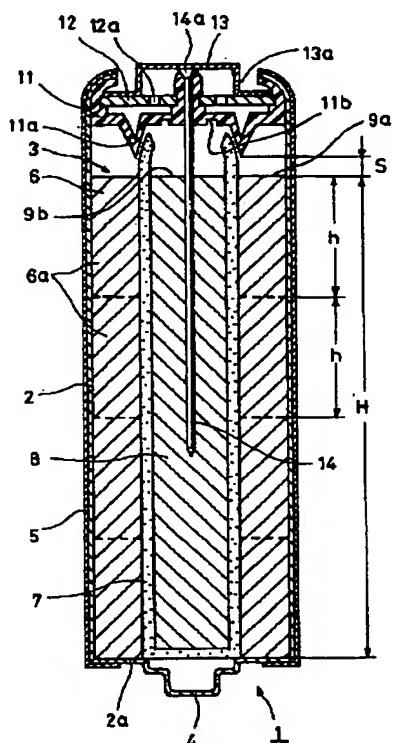
【図2】図1に示す電池の封口ユニットの変形実施例を示すもので、要部を断面した説明図である。

【符号の説明】

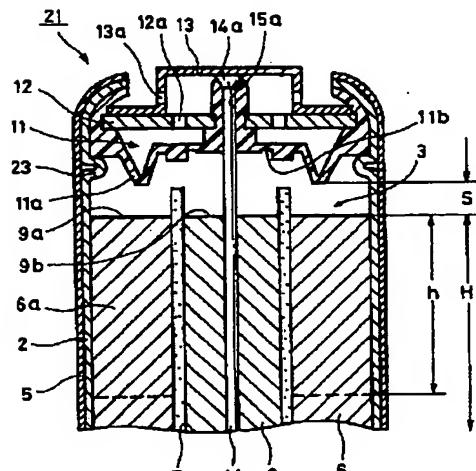
1, 2 1 ニッケル亜鉛電池（電池）、2 電池缶（正極缶）、3 電極体、4 正極端子部、6

正極、7 セパレータ、8 負極、10 封口ユニット、11, 22 封口部材、11a セパレータガイド部、11b 安全弁部、12 補強部材、13 負極端子板、14 集電ピン、S 隙間、H 正極の高さ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H024 AA01 AA14 CC02 CC07 CC14
 DD03 DD14 FF36 HH13
 5H028 AA01 AA07 BB01 EE05 HH05
 5H050 AA04 AA20 BA04 CA03 CB13
 DA17 FA07 HA04